

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-062679

(43)Date of publication of application : 12.03.1993

(51)Int.Cl. H01M 4/58  
 H01M 4/02  
 H01M 4/04  
 H01M 10/40



(21)Application number : 03-222623 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

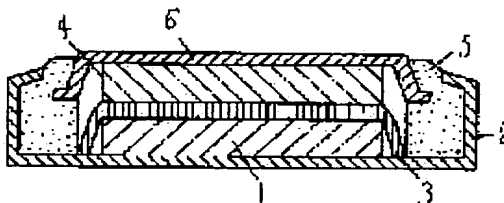
(22)Date of filing : 03.09.1991 (72)Inventor : HASEGAWA MASAKI  
 MURAI SUKEYUKI  
 ITO SHUJI  
 MIFUJI YASUHIKO  
 TOYOGUCHI YOSHINORI

#### (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

##### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a nonaqueous electrolyte lithium secondary battery which can be supplied stably at a low cost, gives no fear of environmental pollution, and can provide a high voltage and a high energy density, by using the  $\beta$ -phase lithium ferrite as the main component of a positive electrode active material.

**CONSTITUTION:** A nonaqueous electrolyte lithium secondary battery is composed of a positive electrode 1, a nonaqueous electrolyte, and a negative electrode 4, as the main components, and the  $\beta$ -phase lithium ferrite is used as the main component of a positive electrode active material. Such a positive electrode active material is made by making the mixing ratio of at least one compound selected from iron oxide, iron hydroxide, iron oxalate, and iron ammonium oxalate, and a lithium salt, 0.8:1.0 to 1.2 in the mole ratio of the lithium and the iron, and manufactured by baking at the baking temperature 350° C to 500° C. Consequently, a nonaqueous electrolyte lithium secondary battery which can be supplied stably at a low cost, gives no fear of environmental pollution, and has a high voltage and a high energy density can be obtained easily.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.1998  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3104321  
[Date of registration] 01.09.2000  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-62679

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58		8520-4K		
4/02	C	8939-4K		
4/04	A	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-222623

(22)出願日 平成3年(1991)9月3日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 長谷川 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 高電圧、高エネルギー密度を有し、低価格で安定に供給され環境汚染の心配のない正極材料を用いた非水電解質リチウム二次電池およびその製造法を提供する。

【構成】 正極1の活物質として $\beta$ 相リチウムフェライト( $\text{LiFeO}_2$ )を、負極4としてリチウムを用い非水電解質リチウム二次電池を構成する。

【効果】 この構成により重金属などの環境汚染の心配がなく、また価格や供給面でも安定しており、なおかつ高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解質リチウム二次電池用正極を容易に得ることができる。

1---正極

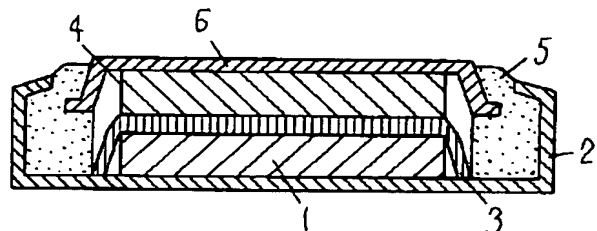
2---ケース

3---ヒパレタ

4---負極

5---カスケット

6---負極集電体



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】正極と、非水電解質と、負極とを主体とする構成であって、正極活物質として $\beta$ 相リチウムフェライトを主体とする非水電解質リチウム二次電池。

【請求項2】酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蓚酸鉄、蓚酸鉄アンモニウム、より選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩とを主体とする混合物を焼成して正極活物質を調製する非水電解質リチウム二次電池の製造法。

【請求項3】焼成温度が $350^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ であり、酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蓚酸鉄、蓚酸鉄アンモニウム、より選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩との混合比が、リチウムと鉄のモル比で $0.8:1.0\sim 1.2:1.0$ である請求項2記載の非水電解質リチウム二次電池の製造法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明はリチウムまたはリチウム化合物を負極とする、高電圧で高エネルギー密度を有する非水電解質リチウム二次電池に関する。

**【0002】**

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、近年、研究開発が活発に行われている。

【0003】これまで非水電解質二次電池の正極活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られている。これらの正極活物質は層状構造もしくはトンネル構造を形成し、リチウムイオンが自由に出入りできる結晶構造を持っている。とくに、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は4V級の電圧を示す非水電解質リチウム二次電池用正極活物質として注目されている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような従来の正極活物質はCo、Mn、V、Cr、Moなどの重金属や硫黄を含有しており、これらの活物質を用いた非水電解質二次電池が廃棄された場合、重金属による汚染や硫黄酸化物の発生などの環境汚染を引き起こす可能性がある。また、コスト的にみてもこれらの重金属は鉄に比べ高価なものであり、電池が高価になってしまう。さらには、原料の供給面で不安のあるものもあり、世界情勢の変化による供給不足、価格の高騰などの可能性も考えられる。

【0005】本発明はこのような課題を解決するもので、低価格で安定に供給され環境汚染の心配がなく、なおかつ高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解質リチウム二次電池およびその製造法を提供することを目的とするものである。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明はこのような課題

を解決するもので、正極、非水電解質および負極を主体とする構成であって、正極活物質として $\beta$ 相リチウムフェライトを主体とするものである。

【0007】また、酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蓚酸鉄、蓚酸鉄アンモニウムより選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩とを主体とする混合物を焼成して正極活物質を調製するようにしたものである。

【0008】また、焼成温度が $350^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ であり、酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蓚酸鉄、蓚酸鉄アンモニウムより選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩との混合比が、リチウムと鉄のモル比で $0.8:1.0\sim 1.2:1.0$ であるようにしたものである。

**【0009】**

【作用】この構成によれば、酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蓚酸鉄、蓚酸鉄アンモニウムより選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩との混合物を焼成して得られる化合物はリチウムと鉄の複合酸化物である。鉄は非常に豊富に存在する元素であるので、供給面での心配はなく、コスト的にも非常に低価格である。また、環境汚染などの問題もなく、コストおよび環境保護の面で最適の非水電解質二次電池用正極活物質である。仕込組成がリチウムと鉄のモル比で $0.8:1.0\sim 1.2:1.0$ である場合、おもにリチウムフェライト( $\text{LiFeO}_2$ )が生成する。 $\text{LiFeO}_2$ は結晶構造的に $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の3つの相の存在が確認されているが、焼成温度が $350^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ である場合の生成物は、主に $\beta$ 相が生成される。

【0010】 $\text{LiFeO}_2$ の各相について電極特性を調べたところ、可逆的にリチウムの吸蔵、放出を行うことがわかった。その中でも $\beta$ 相が最も高容量であり、また充放電サイクル特性も良好であった。これは $\beta$ 相が最もリチウムの出入りしやすい結晶構造であるためと考えられる。 $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ は $\alpha$ 相もしくは $\gamma$ 相の $\text{LiFeO}_2$ を合成した後、 $400^{\circ}\text{C}$ 付近で熱処理することにより得られるが、非常に長い熱処理時間を要する。しかし、酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蓚酸第一鉄、蓚酸鉄(II)アンモニウムより選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩との混合物を焼成することにより短時間で容易に $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を得ることができる。このように、 $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を正極活物質として用いることにより、低価格で安定に供給され、環境汚染の心配がなく、なおかつ高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解質リチウム二次電池を得ることができることとなる。

**【0011】**

【実施例】以下に本発明の一実施例の非水電解質リチウム二次電池およびその製造法を説明する。

【0012】(実施例1)本実施例では、出発原料として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (炭酸リチウム)と $\text{FeO}(\text{OH})$ (酸化水酸化鉄)を用いた場合の焼成物を正極活物質に用い、

負極活物質にリチウムを用いた構成の電池について説明する。

【0013】まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{FeO}(\text{OH})$ をリチウムと鉄がモル比で1:1となるように混合し加圧成型したものを、大気中400℃で40時間焼成した。この焼成物を活物質aとする。比較例として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (酸化鉄(III))をリチウムと鉄がモル比で1:1となるように混合し加圧成型したものを、大気中680℃で2時間仮焼した後、粉碎、加圧成型し大気中1000℃で5時間焼成して得られた焼成物を活物質b、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ をリチウムと鉄がモル比で1:1となるように混合し加圧成型したものを、大気中600℃で6日間焼成することにより得られた焼成物を活物質cとして用いた。X線回折の結果、活物質aは主にβ相リチウムフェライト( $\text{LiFeO}_2$ )からなり、活物質bはα相 $\text{LiFeO}_2$ 、活物質cはγ相 $\text{LiFeO}_2$ であることを確認した。

【0014】つぎに、上記のようにして得られた活物質を用いて正極を作製した。まず、活物質と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化エチレン樹脂を重量比で7:2:1となるように混合し、十分に乾燥したものを正極合剤とした。この正極合剤

0.15gを2ton/cm<sup>2</sup>で直径17.5mmのペレット状に加圧成型し正極とした。

【0015】上記のようにして作製した電極を用いて製造した電池の構成を図1に示す。正極1をケース2内に置き、正極1上にセパレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4としては、厚さ0.8mm、直径17.5mmのリチウム板をポリプロピレン製ガasket5および負極集電体6を付けた封基板7に圧着した。非水電解質として、1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートを用いた。これをセパレータ3、正極1および負極4の上にそれぞれ加えた後、電池を封口した。

【0016】以上、活物質a、b、cのそれぞれを正極活物質として用いた電池を用いて充放電特性の比較を行った。充放電の条件は、2mAの定電流で電圧範囲3.0V~4.6Vの電圧規制とした。(表1)にそれぞれの電池の初期放電容量と50サイクル目の放電容量を示す。活物質aを用いた電池を電池A、活物質bを用いた電池を電池B、活物質cを用いた電池を電池Cとし、サンプル数nはそれぞれ50個とした。

【0017】

【表1】

	初期放電容量 (mAh)	50サイクル目放電容量(容量維持率) (mAh) (%)
電池A	14.91	14.68 98.5
電池B	5.98	4.41 73.7
電池C	9.03	7.46 82.6

【0018】(表1)に示すように初期放電容量は電池Aでは14.91mAh、電池Bでは5.98mAh、電池Cでは9.03mAhであり、電池Aが最も初期放電容量が大きいことがわかった。また、サイクル特性についても50サイクル目の放電容量は電池Aが14.68mAh、電池Bが4.41mAh、電池Cが7.46mAhで、電池Aの容量維持率が最も優れていた。以上の結果から、活物質aが最も優れた特性を有しており、正極活物質としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を出発原料とし、おもにβ相 $\text{LiFeO}_2$ を含む焼成物を用いることが望ましい。

【0019】なお、本実施例では負極にリチウムを用いた場合について説明したが、負極に炭素材料やリチウム-アルミニウム合金などのリチウムを可逆的に出し入れすることのできるリチウム化合物を用いた場合でも、同様の効果が得られる。

【0020】(実施例2)本実施例では、出発原料として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (炭酸リチウム)と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (水酸化第二鉄)を用いた場合の焼成物を正極活物質に用い、負極活物質にリチウムを用いた構成について説明する。

【0021】まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をリチウムと鉄がモル比で1:1となるように混合し加圧成型したものを、大気中400℃で40時間焼成した。この焼成物を活物質dとする。比較例として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用い実施例1と同様の方法で焼成して得られた活物質b、cを用いた。X線回折の結果、活物質aは主にβ相 $\text{LiFeO}_2$ から成ることを確認した。活物質bはα相 $\text{LiFeO}_2$ 、活物質cはγ相 $\text{LiFeO}_2$ である。

【0022】つぎに、上記のようにして得られた活物質を用いて実施例1と同様の方法で正極、および電池を作製した。

【0023】さらに、活物質d、b、cをそれぞれ正極活物質として用いた電池について充放電特性の比較を行った。充放電の条件は、2mAの定電流で電圧範囲3.0V～4.6Vの電圧規制とした。(表2)にそれぞれの電池の初期容量と50サイクル目の放電容量を示す。

活物質dを用いた電池を電池D、活物質bを用いた電池を電池B、活物質cを用いた電池を電池Cとし、サンプル数nはそれぞれ50個とした。

【0024】

【表2】

	初期放電容量 (mAh)	50サイクル目放電容量 (容量維持率) (mAh) (%)
電池D	12.15	11.83 97.4
電池B	5.98	4.41 73.7
電池C	9.03	7.46 82.6

【0025】(表2)に示すように、初期容量は電池Dでは12.15mAh、電池Bでは5.98mAh、電池Cでは9.03mAhであり、電池Dが最も初期容量が大きいことがわかった。また、サイクル特性についても50サイクル目の放電容量は電池Dが11.83mAh、電池Bが4.41mAh、電池Cが7.46mAhで、電池Dの放電容量維持率が最も優れている。以上の結果から、活物質dが最も優れた特性を有しており、正極活物質としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を出発原料とし主に $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を含む焼成物を用いることが望ましい。

【0026】なお、本実施例では負極にリチウムを用いた場合について説明したが、負極に炭素材料やリチウム-アルミニウム合金などのリチウムを可逆的に出し入れすることのできるリチウム化合物を用いた構成であっても、同様の効果が得られる。

【0027】また、水酸化第二鉄の代わりに水酸化第一鉄を用いても同様のことが得られる。

【0028】(実施例3) 本実施例では、出発原料として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (炭酸リチウム)と $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (蓚酸第一鉄二水和物)を用いた場合の焼成物を正極活物質に用い、負極活物質にリチウムを用いた構成の電池について説明する。

【0029】まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をリチウムと鉄がモル比で1:1となるように混合し加圧成型したものを、大気中400℃で40時間焼成した。この焼成物を活物質eとする。比較例として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用い実施例1と同様の方法で焼成して得られた活物質b、cを用いた。X線回折の結果、活物質eは主に $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ からなることを確認した。活物質bは $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ 、活物質cは $\gamma$ 相 $\text{LiFeO}_2$ である。

【0030】つぎに、以上のようにして得られた活物質を用いて実施例1と同様の方法で正極、および電池を製作した。

【0031】また、活物質e、b、cをそれぞれ正極活物質として用いた電池を用いて充放電特性の比較を行った。充放電の条件は、2mAの定電流で電圧範囲3.0V～4.6Vの電圧規制とした。(表3)にそれぞれの電池の初期放電容量と50サイクル目の放電容量を示す。活物質eを用いた電池を電池E、活物質bを用いた電池を電池B、活物質cを用いた電池を電池Cとし、サンプル数nはそれぞれ50個とした。

【0032】

【表3】

	初期放電容量 (mA h)	50サイクル目放電容量 (容量維持率) (mA h) (%)
電池 E	13.26	12.93 97.5
電池 B	5.98	4.41 73.7
電池 C	9.03	7.46 82.6

【0033】(表3)に示すように初期容量は電池Eでは13.26mA h、電池Bでは5.98mA h、電池Cでは9.03mA hであり、電池Eが最も初期容量が大きいことがわかった。また、充放電サイクル特性についても50サイクル目の放電容量は電池Eが12.93mA h、電池Bが4.41mA h、電池Cが7.46mA hで、電池Eの容量維持率が最も優れている。以上の結果から、活物質eが最も優れた特性を有しており、正極活物質としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とし、おもに $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を含む焼成物を用いることが望ましい。

【0034】なお、本実施例では負極にリチウムを用いた構成の電池について説明したが、負極に炭素材料やリチウム-アルミニウム合金などのリチウムを可逆的に出し入れすることのできるリチウム化合物を用いた構成であっても、同様の効果が得られる。

【0035】また、稀酸第一鉄の代わりに稀酸第二鉄を用いても同様の効果が得られる。

(実施例4) 本実施例では、出発原料として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (炭酸リチウム)と $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (稀酸鉄(III)アンモニウム三水和物)を用いた場合の焼成物を正極活物質に用い、負極活物質にリチウムを用いた構成の電池について説明する。

【0036】まず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をリチウムと鉄がモル比で1:1となるように混合し加圧成型したものを、大気中400℃で40時間焼成した。この焼成物を活物質fとする。比較例として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用い実施例1と同様の方法で焼成して得られた活物質b、cを用いた。X線回折の結果、活物質fは主に $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ からなることを確認した。活物質bは $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ 、活物質cは $\gamma$ 相 $\text{LiFeO}_2$ である。

【0037】つぎに、以上のようにして得られた活物質を用いて実施例1と同様の方法で正極、及び電池を作製した。

【0038】さらに、活物質f、b、cをそれぞれ正極活物質として用いた電池を用いて充放電特性の比較を行った。充放電の条件は、2mAの定電流で電圧範囲3.0V~4.6Vの電圧規制とした。(表4)にそれぞれの電池の初期放電容量と50サイクル目の放電容量を示す。活物質fを用いた電池を電池F、活物質bを用いた電池を電池B、活物質cを用いた電池を電池Cとし、サンプル数nはそれぞれ50個とした。

【0039】

【表4】

	初期放電容量 (mA h)	50サイクル目放電容量 (容量維持率) (mA h) (%)
電池 F	13.84	13.01 94.0
電池 B	5.98	4.41 73.7
電池 C	9.03	7.46 82.6

【0040】(表4)に示すように初期放電容量は電池Fでは13.84mA h、電池Bでは5.98mA h、電池Cでは9.03mA hであり、電池Fが最も初期容量が大きいことがわかった。また、サイクル特性につい

ても50サイクル目の放電容量は電池Fが13.01mA h、電池Bが4.41mA h、電池Cが7.46mA hで、電池Fの容量維持率が最も優れている。以上の結果から、活物質fが最も優れた特性を有しており、正極

活物質としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とし主に $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を含む焼成物を用いることが望ましい。

【0041】なお、本実施例では負極にリチウムを用いた構成について説明したが、負極に炭素材料やリチウム-アルミニウム合金などのリチウムを可逆的に出し入れすることのできるリチウム化合物を用いた構成であっても、同様の効果が得られる。

【0042】（実施例5）本実施例では $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を $400^\circ\text{C}$ で長時間焼成することによって得られた $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を正極活物質に用い、リチウムを負極活物質に用いた構成について説明する。

【0043】 $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ には $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いて実施例1と同様の方法で焼成して得られた活物質bを用い、これを大気中 $400^\circ\text{C}$ で150時間焼成することにより $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を得た。これを活物質gとする。なお、焼成時間を40時間とした場合には焼

成時間が短く $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ は得られなかった。

【0044】つぎに、以上のようにして得られた活物質を用いて実施例1と同様の方法で正極、および電池を作製した。また、実施例1と同様の方法で焼成して得られた活物質b、cについても、同様に正極、および電池を作製した。活物質bは $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ 、活物質cは $\gamma$ 相 $\text{LiFeO}_2$ である。

【0045】上記の活物質g、b、cをそれぞれ正極活物質として用いた電池について充放電特性の比較を行った。充放電の条件は、2mAの定電流で電圧範囲3.0V～4.6Vの電圧規制とした。（表4）にそれぞれの電池の初期容量と50サイクル目の放電容量を示す。活物質gを用いた電池を電池G、活物質bを用いた電池を電池B、活物質cを用いた電池を電池Cとし、サンプル数nはそれぞれ50個とした。

【0046】

【表5】

	初期放電容量 (mAh)	50サイクル目放電容量 (容量維持率) (mAh) ( % )
電池 G	10.53	9.85 93.5
電池 B	5.98	4.41 73.7
電池 C	9.03	7.46 82.6

【0047】（表5）に示すように初期容量は電池Fでは10.53mAh、電池Bでは5.98mAh、電池Cでは9.03mAhであり、電池Gが最も初期容量が大きいことがわかった。また、サイクル特性についても50サイクル目の放電容量は電池Gが9.85mAh、電池Bが4.41mAh、電池Cが7.46mAhで、電池Gの容量維持率が最も優れている。以上の結果から、活物質gが最も優れた特性を有しており、 $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を $400^\circ\text{C}$ で長時間焼成することによって得られた $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を用いても、 $\alpha$ 相および $\gamma$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を用いた場合よりも優れた特性を有することがわかる。しかし、酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蔞酸第一鉄、蔞酸鉄(III)アンモニウム、より選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩との混合物を焼成して得られる、おもに $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を含む焼成物を正極活物質として用いた場合よりもやや特性が劣る。このことから、正極活物質としては、酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蔞酸第一鉄、蔞酸鉄(III)アンモニウム、より選ばれる少なくとも1種の化合物と、リチウム塩との混合物を焼成して得られる焼成物を用いることが望ましい。

【0048】なお、本実施例では負極にリチウムを用い

た構成について説明したが、負極に炭素材料やリチウム-アルミニウム合金などのリチウムを可逆的に出し入れすることのできるリチウム化合物を用いた構成でも、同様の効果が得られる。

【0049】以上、実施例1から実施例5に出発原料として酸化水酸化鉄、水酸化鉄、蔞酸第一鉄、蔞酸鉄(II)アンモニウムを用いた場合、および $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を $400^\circ\text{C}$ で長時間焼成することによって得られた、おもに $\beta$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を含む焼成物を正極活物質として用いた電池について説明した。これらの結果より、特性としては、酸化水酸化鉄を用いた場合が最も優れており、以下、蔞酸鉄(III)アンモニウム、蔞酸第一鉄、水酸化鉄を用いた場合の順であり、いずれも $\alpha$ 相 $\text{LiFeO}_2$ を $400^\circ\text{C}$ で150時間焼成することによって得られたものよりも優れた特性を示すことがわかる。

【0050】（実施例6）本実施例では、焼成温度、およびリチウムと鉄の混合比を種々に変化させた場合の生成物の電極特性について説明する。電極特性は実施例1と同様の方法で作製したリチウム二次電池の初期放電容量の変化について調べた。

【0051】リチウム源として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を、鉄源とし



て  $\text{FeO}(\text{OH})$  を用いた。まず、混合比をリチウムと鉄のモル比で 1.0 : 1.0 とし、200℃から600℃の範囲内の温度で焼成した場合の生成物を正極活物質とした場合の初期容量を調べた。リチウム電池は実施例 1 と同様の方法で作製した。焼成温度と初期容量の関係を図 2 に示す。この結果よりリチウムと鉄の混合比がモル比で 0.8 : 1.0 から 1.2 : 1.0 の範囲でよい特性を示すことがわかる。X線回折の結果、この混合比の範囲での生成物は主に  $\beta$  相  $\text{LiFeO}_2$  であった。つぎに、焼成温度を 400℃とし、混合比をリチウムと鉄のモル比で 0.5 : 1.0 から 1.5 : 1.0 の範囲で変化させた場合の、生成物を正極活物質とした構成の初期容量の変化を調べた。リチウムと鉄の混合比と初期放電容量の関係を図 3 に示す。これより焼成温度は 350℃から500℃の範囲の温度で良い特性を示すことがわかる。この場合においても、350℃から500℃の範囲の焼成温度での生成物は主に  $\beta$  相  $\text{LiFeO}_2$  であった。

【0052】以上の結果からもわかるように、リチウムと鉄の混合比がモル比で 0.8 : 1.0 から 1.2 : 1.0 の範囲であり、また焼成温度は 350℃から500℃の範囲の温度である合成条件により合成した  $\text{LiFeO}_2$  を正極活物質として用いることが望ましい。

【0053】なお、本実施例では出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{FeO}(\text{OH})$  を用いた場合について説明したが、鉄源として水酸化鉄、蓚酸鉄、蓚酸鉄アンモニウム のいずれを用いた場合でも同様の効果が得られる。

【0054】また、実施例 1 ～実施例 6 にリチウム塩として炭酸リチウムを用いた構成について説明したが、水酸化リチウムなどのリチウム塩を用いた場合でも同様の効果が得られる。

#### 【0055】

【発明の効果】以上の実施例の説明からも明らかなように、正極、非水電解質、負極からなるリチウム二次電池において、正極活物質として、 $\beta$  相リチウムフェライト ( $\text{LiFeO}_2$ ) を主体とすることにより、低価格で安定に供給され、環境汚染の心配がなく、なおかつ高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解質リチウム二次電池を容易に得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1 の非水電解質リチウム二次電池の縦断面図

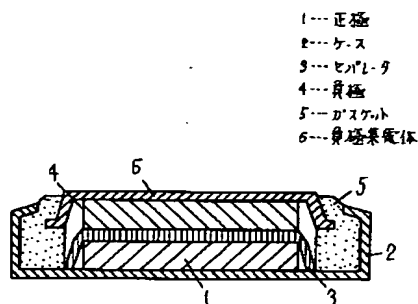
【図 2】同活物質の焼成温度とそれを用いた電池の放電容量の関係を示す図

【図 3】同活物質の出発原料のリチウムと鉄の混合比と電池の放電容量の関係を示す図

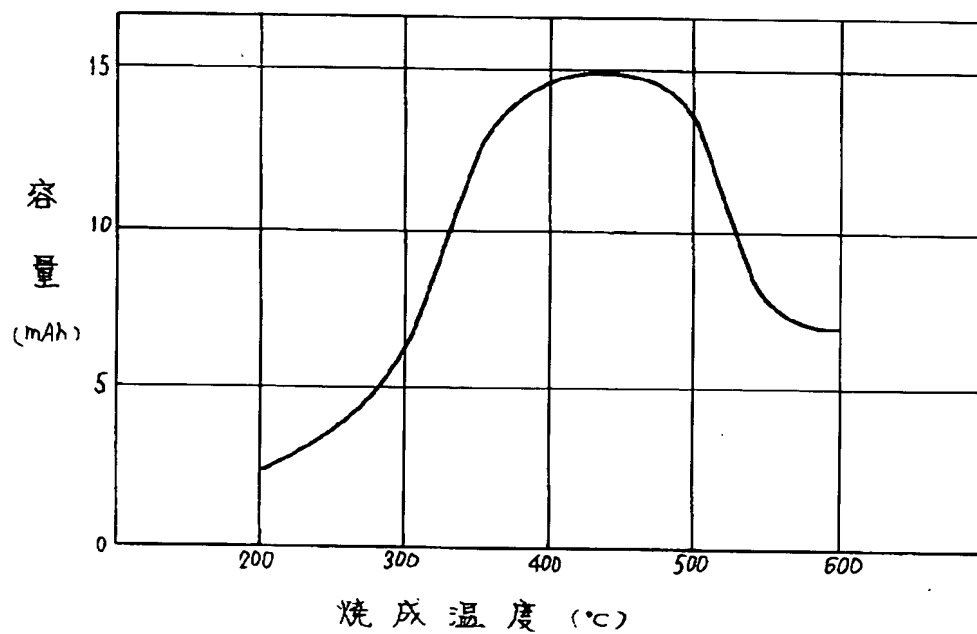
#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 ガスケット
- 6 負極集電体
- 7 封口板

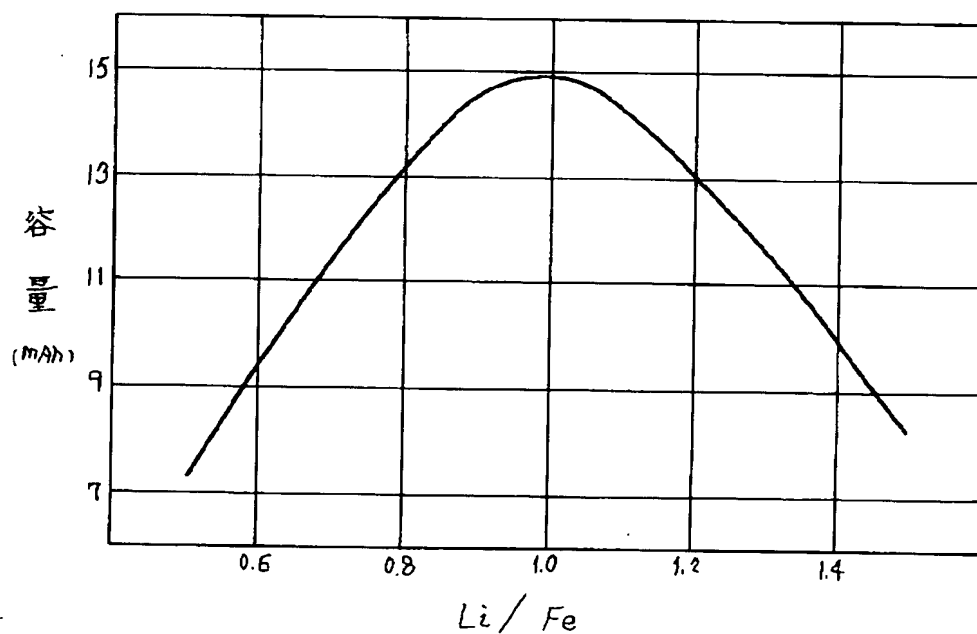
【図 1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 美藤 靖彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 吉徳  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内